

F. Eiden und W. Seemann

Bisvinyl-hydroxylamine

12. Mitt. über Untersuchungen an Acyl-enaminen¹⁾

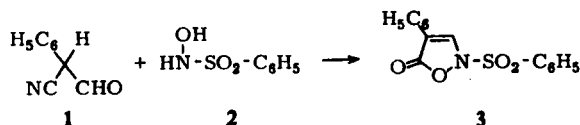
Aus dem Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 1. April 1968)

Phenylcyanacetaldehyd (1) reagiert mit Benzsulfhydroxamsäure (2) zum N-Acyl-isoxazolon 3 oder zum Bisvinyl-hydroxylamin 5, mit Hydroxylamin-hydrochlorid zum Phenylcyanacetamid 11. Aus Formylfluoren (13) und Hydroxylamin-hydrochlorid entsteht ein Bisvinylamin (15).

Phenylcyanacetaldehyde (1) reacts with phenylsulfonhydroxamic acid (2) forming either the N-acyl-isoxazalone 3 or the bisvinyl-hydroxylamine 5 and with hydroxylamine-hydrochloride forming phenylcyanacetamide 11. The reaction of formylfluorene (13) with hydroxylamine-hydrochloride leads to a bisvinylamine (15).

Wie wir kürzlich gezeigt haben²⁾, reagiert Phenylcyanacetaldehyd (1) mit Benzsulfhydroxamsäure (2) zum 2-Phenylsulfonyl-4-phenylisoxazolon-(5) (3), wenn man äquimolare Mengen von 1 und 2 in Toluol mit wenig Säure am Wasserabscheider erhitzt.

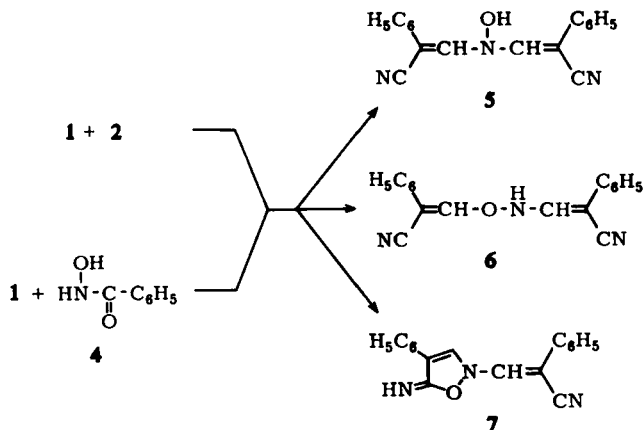


Läßt man jedoch bei dieser Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen den Aldehyd 1 mit der Hydroxamsäure 2 im Molverhältnis 2 : 1 reagieren, so entsteht eine schwach gelbe, kristalline Substanz mit der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Die gleiche Verbindung haben wir beim Erhitzen von 1 mit Benzhydroxamsäure (4) in einem Essigsäure-Schwefelsäure-Gemisch erhalten. Der Summenformel nach sollten für das Reaktionsprodukt vor allem folgende Formeln (5, 6, 7) in Betracht gezogen werden.

Das IR-Spektrum der isolierten Substanz zeigt Banden bei 3220, 2210 und 1650/cm, die NOH- oder NH-, CN- und C=C- oder C=N-Gruppen zuzuordnen sind.

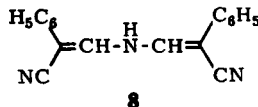
¹⁾ 11. Mitt. F. Eiden und E. Schöndube, *Tetrahedron Letters* (London) 1967, 2199.

²⁾ F. Eiden, W. Seemann und B. S. Nagar, *Arch. Pharmaz.* 300, 615 (1167).

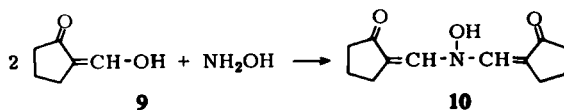


Das UV-Spektrum der untersuchten Verbindung (λ max. 338 nm, in Methanol) stimmt im Kurvenverlauf gut mit dem Spektrum des entsprechend substituierten Bisvinylamins **8**³⁾ überein, zeigt aber im Vergleich zu diesem eine hypsochrome Verschiebung des Hauptmaximums um 22 nm.

Das NMR-Spektrum spricht deutlich für einen symmetrischen Bau des Moleküls, also für Formel **5**: ein Singulett bei δ 8,3 ppm für ein OH-Proton, ein Singulett bei 7,9 ppm für zwei CH-Protonen und ein Multiplett bei 7,4 ppm für zehn aromatische Protonen.



Die Darstellung symmetrischer N-Hydroxy-bisvinylamine ist bereits beschrieben worden⁴⁾: z. B. entsteht **10** durch Reaktion von Hydroxymethylen-cyclopentanon **9** mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Eisessig.



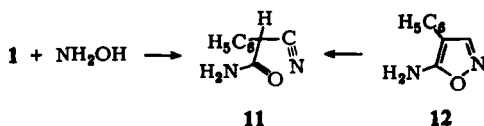
Wir haben die Vorschrift von *Johnson* und *Shelberg* ausprobiert und den Angaben entsprechend, wenn auch in geringerer Ausbeute, eine Substanz erhalten, deren Analysen und Eigenschaften zur Formel **10** passen.

Beim Versuch, das Bisvinylhydroxylamin **5** ebenfalls durch Reaktion von **1** mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Essigsäure zu gewinnen, erhielten wir jedoch eine farblose Substanz mit der Summenformel $C_8H_8N_2O$. Durch das IR-Spektrum

³⁾ F. Eiden und B. S. Nagar, Arch. Pharmaz. 297, 367 (1964).

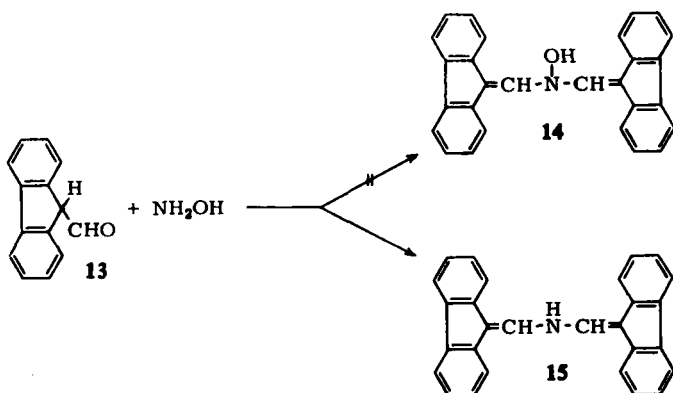
⁴⁾ W. S. Johnson, J. M. Anderson und W. E. Shelberg, J. Amer. chem. Soc. 66, 218 (1944); W. S. Johnson und W. E. Shelberg, J. Amer. chem. Soc. 67, 1745 (1945).

(Nitrilbande bei 2250/cm, Amidcarbonylbande bei 1680/cm) wies sich diese Verbindung als das bereits beschriebene Phenylcyanacetamid **11**⁵⁾ aus.



Die gleiche Verbindung (**11**) hatten wir kürzlich durch Aufspalten von 4-Phenyl-5-aminoisoxazol (**12**) mit Natronlauge erhalten²⁾.

Um Sekundärreaktionen durch die Nitrilgruppe auszuschalten, haben wir, unter sonst gleichen Bedingungen, an Stelle von **1** das reaktionsfähige Formylfluoren **13** mit Hydroxylamin-hydrochlorid umgesetzt. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt war zwar gelb und kristallin, konnte jedoch der Analyse nach nicht das gesuchte N-Hydroxy-bisvinylamin **14** sein. Die Verbindung wurde vielmehr als das schon lange bekannte Bis(fluorenyliden-methyl)-amin⁶⁾ **15** erkannt.



Wir haben, im Zusammenhang mit dieser Umsetzung, eine Reihe solcher Redox-Reaktionen mit Hydroxylamin oder Hydroxylamin-Derivaten gefunden und werden an anderer Stelle davon berichten.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchung.

⁵⁾ Nach J. C. Hessler, Amer. Chem. Journal 32, 122 (1904); C. 75, II, 953 (1904), aus Cyanphenylessigsäureester und Ammoniak darstellbar.

⁶⁾ W. Wislicenus und K. Russ, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2719 (1910); Isaiah Von und E. C. Wagner, J. org. Chemistry 9, 155 (1944); R. Kuhn und F. A. Neugebauer, Mh. Chem. 94, 1 (1963).

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Angaben: Schmp.: Opfer-Schaum- und Linström-Geräte (nicht korr.); UV-Spektren: M4QII Photometer (Zeiss); IR-Spektren: Spektralphotometer 221 und 237 (Perkin-Elmer), in KBr; NMR-Spektren: A 60 (Varian), TMS als innerer Standard, in CDCl_3 ; Mol.-Gew.-Bestimmungen: Knauer Osmometer; CH-Analysen: Fa. I. Beetz, Kronach/Ofr.; Ausbeuteangaben: einmal umkrist., getrocknete Substanz.

N-Bis(2-phenyl-2-cyan-vinyl)-hydroxylamin (5)

a) 0,06 Mol Phenylcyanacetaldehyd (1) und 0,03 Mol Benzsulphhydroxamsäure (2) und 20 mg p-Toluolsulfonsäure wurden am Wasserabscheider in Toluol erhitzt, bis die Wasserabscheidung vollständig war. Das Schleppmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Schwachgelbe Kristalle, Schmp. 154° . Ausbeute 53% d. Th.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	Ber.: C 75,25	H 4,56	N 14,62	Mol.-Gew.: 287,3
	Gef.: C 75,40	H 4,59	N 14,60	Mol.-Gew. 295,2 (Aceton)

b) Je 0,03 Mol Phenylcyanacetaldehyd (1) und Benzhydroxamsäure (4) wurden in 100 ml Essigsäure, die 5 Tropfen konz. Schwefelsäure enthielt, 30 Min. rückfließend erhitzt. Die Essigsäure wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 48% d. Th.

Die nach a) und b) hergestellten Substanzen waren nach Schmp., Mischschmp. und IR-Spektrum identisch.

Phenylcyanacetamid (11)

Je 0,03 Mol Phenylcyanacetaldehyd (1) und Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in 30 ml Eisessig unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand aus 50proz. Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 151° (Lit. ⁵) 152° .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$	Ber.: C 67,49	H 5,03	N 17,49	Mol.-Gew.: 160,2
	Gef.: C 68,16	H 5,25	N 17,57	Gef.: 170,6 (Aceton)

Bis(flourenyliden-methyl)-amin (15)

Je 0,03 Mol Formylfluoren und Hydroxylaminhydrochlorid wurden in etwa 50 ml Eisessig gelöst und bei Raumtemperatur 45 Min. gerührt. Die dann ausgefallene gelbe Substanz wurde abfiltriert und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Schmp. $309\text{--}312^\circ$ (Lit. ⁶) $316\text{--}317^\circ$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}$ (269,5)	Ber.: C 91,02	H 5,15	N 3,79
	Gef.: C 90,77	H 5,18	N 3,45